

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

ATTY.'S DOCKET: FUKUNAGA=3

Application of:) Art Unit:
Akira FUKUNAGA, et al.)
Appln. No.: 09/811,581) Examiner:
Filed: March 20, 2001) Washington, D.C.
For: COMPOSITE METALLIC...) April 18, 2001
)
)
)

REQUEST FOR PRIORITY

Honorable Commissioner of Patents and Trademarks
Washington, D.C. 20231

Sir:

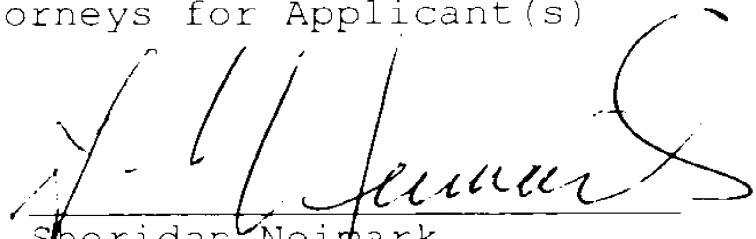
In accordance with the provisions of 37 C.F.R. §1.55
and the requirements of 35 U.S.C. §119, there is filed herewith a
certified copy of: **Japanese**

Appln. No.: 2000-080445	Filed: March 22, 2000.
Appln. No.: 2000-174331	Filed: June 9, 2000.
Appln. No.: 2000-305209	Filed: October 4, 2000.

It is respectfully requested that applicant be granted
the benefit of the priority date of the foreign application.

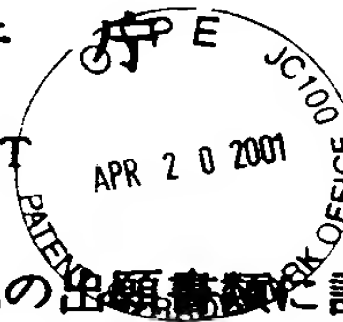
Respectfully submitted,

BROWDY AND NEIMARK, P.L.L.C.
Attorneys for Applicant(s)

By 
Sheridan Neimark
Registration No. 20,520

SN:ct
Telephone No.: (202) 628-5197
Facsimile No.: (202) 737-3528

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application:

2000年10月 4日

出 願 番 号
Application Number:

特願2000-305209

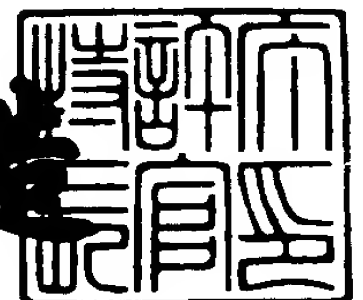
出 願 人
Applicant(s):

株式会社荏原製作所

2001年 3月23日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

及 川 耕 造



出証番号 出証特2001-3021989

【書類名】 特許願

【整理番号】 P-35772

【提出日】 平成12年10月 4日

【あて先】 特許庁長官 殿

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

 【氏名】 神子島 かおり

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

 【氏名】 福永 明

【発明者】

 【住所又は居所】 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号 株式会社荏原製作所
内

 【氏名】 長澤 浩

【特許出願人】

 【識別番号】 000000239

 【氏名又は名称】 株式会社荏原製作所

【代理人】

 【識別番号】 100105647

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 小栗 昌平

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

 【識別番号】 100105474

 【弁理士】

 【氏名又は名称】 本多 弘徳

 【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100108589

【弁理士】

【氏名又は名称】 市川 利光

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100115107

【弁理士】

【氏名又は名称】 高松 猛

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100090343

【弁理士】

【氏名又は名称】 栗宇 百合子

【電話番号】 03-5561-3990

【選任した代理人】

【識別番号】 100093573

【弁理士】

【氏名又は名称】 添田 全一

【電話番号】 03-5561-3990

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 092740

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0002923

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合金属超微粒子の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 親水性非水系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させる第 1 工程と、前記疎水性非水系溶媒に金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記金属原料親水性非水溶液を加えて逆ミセル、すなわち超微粒子前駆体を形成する第 2 工程と、還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元する第 3 工程とを有することを特徴とする粒径 1 ～ 1 0 0 n m の金属と前記有機化合物から成る複合金属超微粒子を製造する方法。

【請求項 2】 第 3 工程で生成した複合金属超微粒子溶液に、酸化防止剤を添加して安定性を高めることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

【請求項 3】 前記金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物は、炭素数 6 以上の高級アルコール、界面活性剤の少なくとも一種であることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

【請求項 4】 前記還元剤として、クエン酸、アスコルビン酸を用い、還元作用が発現する温度まで緩やかに温めることを特徴とする請求項 1 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

【請求項 5】 前記酸化防止剤は、アスコルビン酸、ビタミン E であることを特徴とする請求項 2 記載の複合金属超微粒子の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、複合金属超微粒子及びその製造方法に係り、特に低エネルギー消費、低コスト、かつ環境を汚染すること無く、工業的規模で製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術】

粒子径が 1 0 0 n m 以下の金属超微粒子の製造方法としては、金属を真空中、

若干のガスの存在下で蒸発させることによって気相中から金属の超微粒子を凝結させて、超微細な金属微粒子を得るようにしたものが一般に知られている。しかしながら、このような物理的なプロセスを用いる方法では、金属超微粒子の生成量が少ないので、大量生産に向いておらず、また、金属を蒸発させるために電子ビーム、プラズマ、レーザー、誘導加熱等の装置が必要となり生産コストが高くなってしまい、等々の実用上の問題がある。

また、このような金属超微粒子は、単独で空気中に取り出すと凝集してしまうため、界面活性剤などを用いて溶剤中に分散して用いなければならないが、保存性など分散安定性という面では不十分であった。

【 0 0 0 3 】

【発明が解決しようとする課題】

物理的なプロセスを用いる金属超微粒子製造方法は、コストが高く大量生産が出来ない。また、これらの金属超微粒子は粒子径が不均一である。また、活性が高く不安定であるため、粒子同士が容易にくっついて凝集やチェーン状化が起こる。このため、金属超微粒子を互いに離れた状態で安定化させるためには、界面活性剤、分散剤等を添加する必要がある。

本発明は上記事情に鑑みて成されたもので、一定の粒子径分布を持ち、分散安定性、及び粒子として性状安定性に優れ、工業的規模で低コストで製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

更に、原料には環境に無害な物質を使用しているため、環境に対する負荷が小さい複合金属微粒子及びその製造方法を提供することを目的とする。

【 0 0 0 4 】

【課題を解決するための手段】

本発明は、上記の手段により前記の課題を解決した。

(1) 親水性非水系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させる第1工程と、前記疎水性非水系溶媒に金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記金属原料親水性非水溶液を加えて逆ミセル、すなわち超微粒子前駆体を形成する第2工程と、還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元する第3工程とを有することを特徴とする粒径1～100nmの金属と前記

有機化合物から成る複合金属超微粒子を製造する方法。

(2) 第3工程で生成した複合金属超微粒子溶液に、酸化防止剤を添加して安定性を高めることを特徴とする前記(1)記載の複合金属超微粒子の製造方法。

【0005】

(3) 前記金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物は、炭素数6以上の高級アルコール、界面活性剤の少なくとも一種であることを特徴とする前記(1)記載の複合金属超微粒子の製造方法。

(4) 前記還元剤として、クエン酸、アスコルビン酸を用い、還元作用が発現する温度まで緩やかに温めることを特徴とする前記(1)記載の複合金属超微粒子の製造方法。

(5) 前記酸化防止剤は、アスコルビン酸、ビタミンEであることを特徴とする前記(2)記載の複合金属超微粒子の製造方法。

【0006】

本発明において、このような複合金属超微粒子は、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。更に、原料には環境に無害な物質を使用しているため、環境に対する負荷が小さい。しかも、非水系の溶媒中で複合金属超微粒子が得られるため、様々な分野での活用が期待される。

金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは20nm以下であり、10nm以下になるとその効果が顕著となる。従って、複合金属超微粒子の平均粒径は、1～20nmであるのが好ましく、1～10nmであるのが特に好ましい。

また、本発明は、上記の複合金属超微粒子溶液に、酸化防止剤を添加して安定性を高める複合金属超微粒子を製造することができる。酸化防止剤を添加することで、酸化されやすい金属でも複合金属超微粒子の合成が可能であり、また、前記複合金属超微粒子の安定性も増し、長期保存が可能になる。

【0007】

本発明において、その製造に用いる前記金属原料としては、無機塩、金属有機

化合物（錯体のものも含む）の少なくとも一種で、前記疎水性非水系溶媒の沸点以下で、前記還元剤の存在下で還元されるものを用いるのが好ましい。

また、金属原料の金属成分は、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr 及び Bi の少なくとも1種である。

その製造に用いる前記親水性非水溶媒は、メタノール、エタノール等の炭素数5以下のアルコール類、もしくはアセトン等のケトン類であり、特にメタノール、エタノール等の炭素数5以下のアルコール類が好ましい。親水性非水溶媒の量（重量比）は、疎水性非水溶媒の1～40%とするのが好ましい。

本発明において、その製造に用いる前記疎水性非水溶媒は、トルエン、キシレン等の石油系炭化水素類、及びテレピン油、ターピネオール類のテルペン類の少なくとも1種であり、特にトルエン、キシレン等の石油系炭化水素類が好ましい。

【0008】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について説明する。

本発明の第2工程で、金属塩を含んだ親水性非水溶液の周りを金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物が取り巻き、大きさの均一なコロイド（水逆ミセル）、すなわち超微粒子前駆体が形成される。

この有機化合物は、複合金属超微粒子の粒子径制御役割を果たすものである。例えば、炭素数6以上の高級アルコール、界面活性剤等が、金属塩を含有した親水性非水溶液の外壁となり両溶媒が溶け合うことなく、金属塩の還元反応場となる。前記第3工程で還元剤を添加することにより、逆ミセル内部の金属塩が還元され、粒径1～100nmの複合金属超微粒子が合成できる。最終複合金属超微粒子の大きさは還元反応場の金属塩の濃度で決まり、濃度が濃いほうが大きく、薄いほうが小さい複合金属超微粒子が合成できる。前記有機化合物の使用量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の1～50%程度とするのがよい。

前記高級アルコールとしては、例えばラウリルアルコール、ステアリルアルコールなど、界面活性剤としては、例えばソルビタントリステアレートなどを挙げ

ることができる。

さらに、複合金属超微粒子の周りを有機化合物を用いて取り巻くことにより、凝集する傾向が小さく、分散安定性が優れた複合金属超微粒子が構成される。

【 0 0 0 9 】

この複合金属超微粒子における金属の比率は特に限定されないが、通常は50～95重量%程度とすれば良いが、例えば配線構の埋め込み金属材料に用いる場合は、60～95重量%程度、特に70～95重量%とするのが好ましい。

前記複合金属超微粒子の金属の平均粒径は、通常1～20nm程度、好ましくは1～10nm程度である。金属粒子の融点は、粒径が小さくなると低下することが知られているが、その効果が現れはじめるのは20nm以下であり、10nm以下になるとその効果が顕著となる。従って、このように構成することにより、金属の本来の融点以下で複合金属超微粒子の金属を溶融させることが可能となる。例えば、銀にあっては、その融点が1233K（960℃）であるが、5～10nmの粒子径の銀超微粒子であっては、約80℃で銀が溶融する。

【 0 0 1 0 】

これにより、例えば、5～10nmの粒径の銀超微粒子を合成し、この周囲を有機化合物で取り囲んで構成した複合金属超微粒子にあっては、有機化合物の分解温度が80℃以下であれば80℃に、それ以上であれば有機化合物の分解温度に加熱することにより、互いに溶融した銀のみからなる皮膜を形成することができる。

前記複合金属超微粒子は、親水性非水溶液系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させる第1工程と、疎水性非水系溶媒に有機化合物と前記金属有機化合物親水性非水溶液を加えて逆ミセル、すなわち超微粒子前駆体を形成する第2工程と、還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元する第3工程を経て、粒径1～100nmの複合金属超微粒子を形成することを特徴とする複合金属超微粒子の製造方法によって製造される。この場合、有機化合物が分解しにくいようにするために、加熱雰囲気は不活性ガス雰囲気であることが好ましいが、非水系溶剤の選択により大気下においても加熱可能である。

【 0 0 1 1 】

前記金属原料の金属成分としては、Cu, Ag, Au, In, Si, Ti, Ge, Sn, Fe, Co, Ni, Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, V, Cr 及び Bi の少なくとも1種が用いられ、有機化合物としては、炭素数4以上のアルコール、または界面活性剤が用いられる。

また、前記金属原料用の無機塩、金属有機化合物としては、比較的低温で熱分解するものであり、しかも加熱反応に際して前記超微粒子の生成を阻害するような物質を含んでいなければよく、例えば無機塩としては、炭酸塩、硝酸塩、塩化物が好適であり、金属有機化合物としてはアルキル基、アリル基が結合したものが挙げられ、エチル基、メチル基が結合したものが好適である。

【 0 0 1 2 】

前記還元剤として、クエン酸、アスコルビン酸を用い、還元作用が発現する温度まで緩やかに温めることが好ましい。還元剤として、他に危険性・有害性の高い無機還元剤 (NaBH_4 、 N_2H_2 等) を用いることもあるが、ホルムアルデヒド、アセトアルデヒド等の有機物でも還元可能である。還元剤の添加量 (モル比) は、金属原料が無機塩の場合、その0.1～5倍程度が好ましい。

より好ましくは、無害な天然物である、アスコルビン酸、クエン酸等の有機酸化合物により還元を行う。

また、酸化防止剤を添加することで、酸化されやすい金属でも複合金属超微粒子の合成が可能であり、また、前記複合金属超微粒子の安定性も増し長期保存が可能になる。例えば、アスコルビン酸は、前記還元剤と酸化防止剤の両方の作用を持ち合わせる。

【 0 0 1 3 】

加熱還元が終了した後の溶液は安定である。また、公知の精製法により精製を行ってもよい。精製法は例えば、沈殿分離、カラム分離、遠心分離、膜精製、溶媒抽出等により行えば良い。

加熱還元後の分散液、または上記の方法で精製された複合金属超微粒子を、例えばシクロヘキサン等の適当な有機溶媒中に分散させることにより、複合金属超微粒子分散液を作製する。このような複合金属超微粒子分散液は、分散粒子が非常に細かいので、複合金属超微粒子を混合して攪拌した状態ではほぼ透明であり

、溶媒の種類、超微粒子濃度、温度等を適宜に選択することにより、表面張力、粘性等の物性値を調整することができる。

【 0 0 1 4 】

【実施例】

以下実施例により本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

【 0 0 1 5 】

実施例 1

有機化合物としてラウリルアルコールを用い、金属原料として酢酸銅を用いた。アセトンに酢酸銅を 5 m モルになる様に溶解した（第 1 工程）。1 リットルのナス型フラスコにトルエン 5 0 0 m l とラウリルアルコール 1 2 5 m l と前記酢酸銅溶液 5 0 m l を入れ超微粒子前駆体（逆ミセル）を形成した（第 2 工程）。前記液にエタノールに溶解した 1 1 m モルの L - アスコルビン酸を 7 5 m l を添加し、逆ミセル中の酢酸銅を還元した（第 3 工程）。この時、トルエンの沸騰温度 1 1 0 ℃ にて加熱攪拌した。加熱攪拌するにしたがって、色調は、淡緑色から淡茶色、さらに赤紫色に変わった。

【 0 0 1 6 】

赤紫溶液の紫外 - 可視吸収スペクトルを観察したところ、銅コロイド固有の 5 7 0 n m 近傍に吸収が認められ、銅コロイドの合成が確認された。

また、この液体は還元剤が添加されているため安定であり、冷暗所で約 1 ヶ月安定であった。不活性ガスを封入すると、さらに安定性は増す。

遠心分離で濃縮した銅コロイドを乾燥させ、走査型電子顕微鏡で観察したところ、粒子径が約 5 0 ~ 6 0 n m の超微粒子から構成されていた。さらに X 線回折を行ったところ、金属銅のコアが確認された。また、T G - D T A（熱重量測定 - 示差熱分析）で金属含有量を求めたところ、約 8 0 % が金属であった。

【 0 0 1 7 】

この複合金属超微粒子からなる粉末を、トルエン及びキシレンに分散させたところ、いずれの場合にも沈殿は認められず、透明な状態となった。すなわち、可溶化状態となっていることが認められた。

これを超微粒子分散液として、基材の表面に 1 cm^2 あたり 0.05 g となるように塗布し、乾燥した後、窒素雰囲気下において約 300°C で加熱した。すると、容易に焼成して銅コーティング膜が形成された。

この実施例で用いた親水性非水系溶媒の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の $5 \sim 40\%$ の範囲とし、前記還元剤の添加量（モル量）は、金属塩の $1 \sim 5$ 倍の範囲とし、また有機物の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の $10 \sim 50\%$ 程度の範囲としたものである。

【0018】

実施例 2

有機化合物として界面活性剤を用い、金属原料として酢酸銅を用いた。エタノールに酢酸銅を 5 m モルになる様に溶解した（第 1 工程）。1 リットルのナス型フラスコにキシレン 500 ml と、ノニオン性界面活性剤（ソルビタントリステアレート） 50 ml と前記酢酸銅溶液 50 ml を入れ、超微粒子前駆体（逆ミセル）を形成した（第 2 工程）。エタノールに溶解した 11 m モルの L-アスコルビン酸を 100 ml 添加し、キシレンの沸騰温度 150°C にて加熱攪拌し、逆ミセル中の酢酸銅を還元した（第 3 工程）。加熱攪拌するにしたがって、色調は、淡緑色から淡茶色、さらに赤紫色に変わった。

【0019】

赤紫溶液の紫外-可視吸収スペクトルを観察したところ、銅コロイドに固有の 570 nm 近傍に吸収が認められ、銅微粒子の合成が確認された。

また、この液体は還元剤が添加されているため安定であり、冷暗所で約 1 ヶ月安定であった。不活性ガスを封入すると、さらに安定性は増す。

この複合金属超微粒子を実施例 1 と同様の方法により基材に適用した。 N_2 雰囲気下で加熱温度を 300°C とした。すると、容易に焼成して銅コーティング膜が形成された。

この実施例で用いた親水性非水系溶媒の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の $5 \sim 40\%$ の範囲とし、前記還元剤の添加量（モル量）は、金属塩の $1 \sim 5$ 倍の範囲とし、また有機物の量（重量比）は、疎水性非水系溶媒の $1 \sim 30\%$ 程度の範囲としたものである。

【 0 0 2 0 】

【発明の効果】

以上説明したように、この発明によれば、金属原料と、金属の保護剤及び分散安定剤として有機化合物と、還元剤として有機酸を用いることで、溶媒中における分散安定性に優れ、しかも金属含有量が高い粒子径が1～100nmの複合金属超微粒子を提供することができる。しかも、液相中での化学的なプロセスにおいて作製することができるので、大がかりな真空装置を用いることなく、簡単な装置を用いて通常の大気雰囲気下において大量生産が可能であり、コストが安価である。また、原料には環境に無害な物質を使用しているため、環境に対する負荷が小さい。しかも、非水系の溶媒中で複合金属超微粒子が得られるため、様々な分野での活用が期待される。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 一定の粒子径分布を持ち、分散安定性、及び粒子として性状安定性に優れ、工業的規模で低コストで製造できるようにした複合金属超微粒子及びその製造方法を提供する。

【解決手段】 親水性非水系溶媒に金属原料を溶解もしくは分散させる第1工程と、前記疎水性非水系溶媒に金属微粒子の表面に対して吸着性を有する官能基を含む有機化合物と前記金属原料親水性非水溶液を加えて逆ミセル、すなわち超微粒子前駆体を形成する第2工程と、還元剤を添加することにより前記超微粒子前駆体を還元する第3工程とを有することを特徴とする粒径1～100nmの金属と前記有機化合物から成る複合金属超微粒子を製造する方法。第3工程で生成した複合金属超微粒子溶液に、酸化防止剤を添加して安定性を高める。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 2 3 9]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 3 1 日

[変更理由] 新規登録

住 所 東京都大田区羽田旭町 1 1 番 1 号

氏 名 株式会社荏原製作所